

MicroPatent® Family Lookup

FR 2320324

Stage 1 Patent Family - "Complex"				Priorities and Applications			
CC	Document Number	KD	Publication Date	CC	Application or Priority Number	KD	Application or Priority Date
<input type="checkbox"/>	BE 844941	A1	19770207	BE	2055222	A	19760806
				DE	2535334	A	19750807
<input type="checkbox"/>	DE 2535334	A1	19770217	DE	2535334	A	19750807
<input type="checkbox"/>	DE 2535334	B2	19780928	DE	2535334	A	19750807
<input checked="" type="checkbox"/>	FR 2320324	A1	19770304	FR	7624178	A	19760806
				DE	2535334	A	19750807
<input type="checkbox"/>	FR 2320324	B1	19800606	FR	7624178	A	19760806
				DE	2535334	A	19750807
<input type="checkbox"/>	GB 1526109	A	19780927	GB	3285076	A	19760806
				DE	2535334	A	19750807
<input type="checkbox"/>	JP 52021058	A	19770217	JP	9283576	A	19760805
				DE	2535334	A	19750807
<input type="checkbox"/>	US 4101499	A	19780718	US	70997876	A	19760730
				DE	2535334	A	19750807
<p>8 Publications found.</p> <p>Information on the left side of the table relates to publication number, kind, and date; information on the right covers the corresponding application and priority data for each publication.</p> <p>Legend: CC=Country Code KD=Kind (Publication kind can differ from application/priority kind.)</p>							

Add Selected Documents to Order

Display the Extended Patent Family

Copyright © 2004. MicroPatent, LLC. The contents of this page are the property of MicroPatent, LLC including without limitation all text, html, asp, javascript and xml. All rights herein are reserved to the owner and this page cannot be reproduced without the express permission of the owner.

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 76 24178

(54) Polyorganosiloxanes contenant des charges en distribution homogène.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). C 08 J 3/22; C 08 L 83/04.

(22) Date de dépôt 6 août 1976, à 15 h 46 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le
7 août 1975, n. P 25 35 334.8 au nom de la demanderesse.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 9 du 4-3-1977.

(71) Déposant : Société dite : BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, résidant en République
Fédérale d'Allemagne.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Beau de Loménie, 55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

La présente invention concerne un procédé permettant la distribution homogène de charges actives fortement dispersées, de surface BET (Brunauer-Emmett-Teller) d'au moins $50 \text{ m}^2/\text{g}$ dans des polyorganosiloxanes.

Des charges actives fortement dispersées, de surface BET d'au moins $50 \text{ m}^2/\text{g}$ sont depuis longtemps utilisées en tant que constituant de mélanges, en association avec des polyorganosiloxanes. Les domaines d'application sont par exemple les caoutchoucs aux silicones pouvant être vulcanisés à la température ambiante ou à haute température, les graisses aux silicones pour isolations électriques, les agents antimousse aux silicones, ou les peintures et vernis aux silicones. Bien que des charges à base de silice représentent le constituant principal des charges fortement dispersées utilisées, on peut également utiliser encore des substances telles que TiO_2 , Al_2O_3 , ZnO ou Fe_2O_3 , par exemple.

Une difficulté que l'on rencontre lorsque l'on prépare des mélanges de polyorganosiloxanes contenant des charges actives fortement dispersées réside dans l'obtention d'une distribution uniforme des charges dans le mélange, et une autre difficulté réside dans le fait que lorsque les mélanges sont stockés durant une période longue, leur consistance change de manière non souhaitable, cette modification conduisant, en fonction de la consistance initiale, à une augmentation de la viscosité, une diminution de la fluidité, l'apparition d'un phénomène de thixotropie, un épaississement, une augmentation de l'indice au pénétromètre, et analogues (on se référera par exemple à l'ouvrage de W. Noll, Chemie und Technologie der Silicone (Chemistry and Technology of Silicones), Verlag Chemie, Weinheim, 1968, page 346).

Les difficultés décrites ci-dessus sont dues à la nature chimique des charges fortement dispersées, et du polyorganosiloxane, ainsi qu'aux propriétés physiques de surface des charges fortement dispersées.

Sous la forme sous laquelle est sont disponibles, les charges actives fortement dispersées commercialisées se présentent déjà, dans une certaine proportion, à l'état aggloméré, et les forces entre les particules individuelles de charge dans les agglomérats peuvent être si importantes que ces agglomérats ne sont pas détruits même par une technique d'incorporation faisant intervenir des contraintes importantes de cisaillement, ce qui se traduit par une distribution non homogène des charges actives fortement dispersées dans le mélange. Une distribution uniforme de la charge est

également rendue plus difficile par la faible affinité chimique de la charge pour les polyorganosiloxanes. Dans certaines circonstances, l'interaction des particules élémentaires de charge entre elles est supérieure à l'interaction entre la charge et le polyorganosiloxane, ce qui est néfaste à une distribution et à un mouillage uniformes. Quelques effets des interactions existant entre la charge et les polyorganosiloxanes ne deviennent décelables qu'au cours du temps, après préparation du mélange, ce qui fait que la consistance des mélanges change de manière non souhaitable lorsqu'ils sont stockés.

Différentes techniques ont déjà été proposées pour assurer une distribution aussi uniforme que possible de la charge. La technique la plus fréquemment utilisée utilise des substances de mise en dispersion, qui sont ajoutées au mélange durant l'incorporation de la charge dans le polyorganosiloxane. Les substances utilisées comme agents de mise en dispersion sont des substances augmentant l'affinité de la surface de la charge pour le polyorganosiloxane, et rendent ainsi la surface plus facilement mouillable par le polyorganosiloxane. Les substances de mise en dispersion sont des composés qui, en raison de leur structure chimique, présentent une affinité à la fois pour la charge et pour le polyorganosiloxane. Des substances de mise en dispersion connues et décrites sont par exemple le diphénylsilanediol, les siloxanols ou silanols à chaîne courte et également les siloxanes à chaîne courte contenant des groupes alcoxy. Aucune des substances utilisées à ce jour ne conduit à une distribution aussi uniforme que cela est nécessaire en pratique et, dans de nombreux cas, il est nécessaire de soumettre le mélange contenant la charge à une étape supplémentaire suivant immédiatement le mélange, pour éliminer la charge non uniformément distribuée. L'opération supplémentaire peut consister par exemple en un tamisage, un calandrage ou un passage dans un épurateur. La modification de la surface de la charge par la substance de mise en dispersion est légère, et, lorsque les mélanges résultants sont soumis à un stockage prolongé, leur consistance varie considérablement, les mélanges devant être soumis à une étape de replastification avant le traitement final, pour de nombreuses applications pratiques.

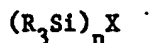
Une autre technique pour obtenir une distribution aussi uniforme que possible de charges fortement dispersées dans des polyorganosiloxanes consiste en une modification convenable de la surface de la charge elle-même, durant ou après sa préparation, ce qui fait que la charge

peut être incorporée sans que l'on utilise d'agents de mise en dispersion. Le traitement de la charge (modification) est de préférence effectué par des composés réactifs organosiliciques et, si besoin est, à l'aide d'un catalyseur qui accélère l'opération de modification. Des composés
5 convenant en tant qu'agents de modification, déjà décrits, sont l'octaméthylcyclotétrasiloxane, l'hexaméthylcyclotrisiloxane, les silazanes, les alcoxysilanes, ou les polyorganosiloxanes à chaîne courte contenant des groupes OH, en eux-mêmes ou en présence de catalyseurs tels que ammoniac, composés d'ammonium, amines, composés de métaux lourds ou acides. La modification
10 peut être effectuée en phase gazeuse dans un solvant ou en solution aqueuse. Cependant, tous les procédés connus présentent l'inconvénient suivant : la charge fortement dispersée doit être soumise, avant utilisation du produit, à une opération supplémentaire impliquant la manipulation de volumes considérables.

15 L'incorporation dans des polyorganosiloxanes de charges modifiées sur leur surface d'une manière convenable peut être effectuée sans agent de mise en dispersion et conduit, en ce qui concerne la distribution de la charge dans le mélange, et la modification de consistance durant le stockage, aux mêmes résultats qu'avec une charge n'ayant pas subi
20 de traitement de surface, mais associée à des agents de mise en dispersion.

Un objet de l'invention est de proposer une technique de préparation de mélanges consistant en polyorganosiloxanes et en charges actives fortement dispersées de surface BET d'au moins $50 \text{ m}^2/\text{g}$, au cours de laquelle on n'utilise pas d'agent de mise en dispersion tel que défini
25 ci-dessus, ni de charges ayant subi un traitement de surface avant incorporation, cette technique selon l'invention permettant une distribution uniforme de la charge, les mélanges ainsi préparés étant stables au stockage, et ne subissant pas d'épaississement.

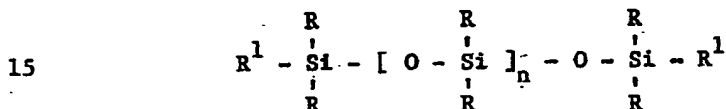
L'invention concerne un procédé de distribution homogène
30 dans des polyorganosiloxanes de charges actives fortement dispersées de surface spécifique BET d'au moins $50 \text{ m}^2/\text{g}$, ce procédé convenant à la préparation de mélanges de charges et de polyorganosiloxanes stables au stockage, et ne présentant pas de modifications de consistance durant une période prolongée, ce procédé étant caractérisé en ce que la charge est
35 traitée durant l'incorporation, en présence d'eau, par un agent de modification de formule générale:



dans laquelle :

- R représente un radical hydrocarboné éventuellement substitué, pouvant
 5 contenir jusqu'à 10 atomes de carbone,
 X représente un atome d'halogène, ou OH, OR, S, OOCR, N ou NY,
 Y représente un atome d'hydrogène ou un radical R, et
 n vaut 1, 2 ou 3.

- Les mélanges convenant à la mise en oeuvre du procédé
 10 selon l'invention contiennent les composants élémentaires suivants :
 a) d'environ 20 à 100, de préférence d'environ 50 à 80 parties en poids
 d'un polyorganosiloxane linéaire de formule générale



dans laquelle :

- R est tel que défini ci-dessus,
 20 R^1 représente un radical R ou un radical OH, et
 n représente un nombre entier positif;
 b) d'environ 5 à 50, de préférence d'environ 10 à 40, parties en poids
 d'une charge active fortement dispersée de surface BET d'au moins 50 m²/g;
 c) de 0 à environ 200, de préférence d'environ 5 à 100 parties en poids
 25 de substances supplémentaires telles que par exemple charges supplémentaires,
 plastifiants, solvants, agents ignifugeants ou pigments, de nature
 organique ou inorganique.

- Le constituant a) est un polyorganosiloxane linéaire dont
 la chaîne moléculaire est saturée par des radicaux hydrocarbonés mono-
 30 valents R. R peut être un radical hydrocarboné substitué ou non, saturé
 ou à insaturation aliphatique, et est de préférence choisi parmi les
 radicaux alkyle tels que par exemple méthyle, éthyle, propyle, butyle, hexyle
 ou isopropyle, les radicaux aryle ou restes aryle tels que par exemple phényle, diphényle,
 ou naphthyle, les radicaux alkylaryle, tels que par exemple tolyle, xyle,
 35 ou éthylphényle, ou les radicaux aralkyle tels que par exemple benzyle
 ou phényléthyle, les radicaux aryle ou alkyle halogénosubstitués, tels
 que par exemple chlorométhyle, trifluoro-3,3,3 propyle, chlorophényle,
 tétrachlorophényle ou difluorophényle, et les radicaux alcényle tels que

par exemple vinyle ou allyle. De plus, R peut également représenter un radical cyanoalkyle, cycloalkyle, ou cycloalcényle.

R^1 représente un radical R ou un groupe OH.

Différents radicaux R et R^1 peuvent être présents dans une
5 molécule du constituant a).

La valeur du nombre n détermine la viscosité du polyorganosiloxane linéaire et est choisie de manière que la viscosité de ce polyorganosiloxane soit comprise entre environ 10 cPo et 8×10^6 cPo à 25°C. Le constituant a) peut également consister en mélanges de polymères
10 dans lesquels les valeurs du nombre n sont différentes.

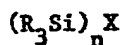
Le composant b) est une charge active fortement dispersée commercialisée de surface BET d'au moins $50 \text{ m}^2/\text{g}$, de préférence d'au moins environ $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Des substances pouvant être utilisées sont telles que TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO , ou, de préférence, silice obtenue par une technique
15 pyrogénique ou par précipitation au mouillé. La préparation et la nature chimique de la charge n'ont pas d'importance pour la technique selon l'invention. Il est seulement important que la charge utilisée présente une surface BET telle qu'indiquée ci-dessus. Un autre point essentiel est qu'il n'est pas nécessaire d'utiliser une charge ayant été modifiée
20 durant ou après sa préparation, mais qu'il est possible d'utiliser des charges commercialisées. Des exemples de charges convenables pouvant être donnés sont la silice obtenue par une technique pyrogénique ou par précipitation au mouillé, de telles silices étant commercialisées sous les noms de marque : "Aerosil" par la société Degussa, "Cabosil" par la
25 société Cabot, et "HDK" par la société Wacker-Chemie; l'oxyde d'aluminium ou le dioxyde de titane obtenus par une technique pyrogénique et commercialisés sous les noms de marque : "Aluminium Oxide O" et, respectivement "Titanium Dioxide P 25" par la société Degussa ou "Active Zinc Oxide" par la société Bayer AG.

30 Le constituant c) peut être encore ajouté au mélange des constituants a) et b), et peut constituer par exemple en une charge supplémentaire ou en un plastifiant, solvant, pigment, agent ignifuge ou substance odoriférante. Les charges peuvent être des charges non traitées ou ayant subi un traitement de surface, de différentes natures
35 chimiques et de différentes dimensions de particule. Des exemples de charges pouvant être utilisées sont les suivantes : dioxyde de titane, lithopone, oxyde de zinc, silicate de zirconium, terre de diatomées, carbonate de

calcium, sulfate de calcium, sulfate de baryum, quartz pulvérisé, sol graveleux, dioxyde de silicium obtenu par une technique pyrogénique ou par précipitation au mouillé, dioxyde de silicium ayant subi un traitement de surface, oxyde de magnésium, fibre de verre, amiante, oxyde de chrome, et oxyde de fer. De plus, on peut également ajouter au mélange des constituants a) et b) d'autres additifs tels que des plastifiants ou solvants organiques, ou des agents ignifuges, par exemple noir de carbone, trioxyde d'antimoine et paraffines chlorées, ainsi que des substances odoriférantes.

De plus, les mélanges peuvent également contenir des composés résineux présentant des motifs SiO_2 et/ou $\text{SiO}_{3/2}$.

Selon l'invention, la charge active fortement dispersée est incorporée par modification convenable de la surface de la charge, en présence du constituant a), durant l'étape d'incorporation. Dans ce but, il est nécessaire d'ajouter l'agent de modification au constituant a) avant d'ajouter la charge. L'agent de modification est une substance qui est capable de modifier la surface de la charge de la manière souhaitée, sans qu'un catalyseur supplémentaire soit présent, mais qui ne doit pas intervenir dans une réaction chimique avec le constituant a) dans les conditions choisies. La demanderesse a découvert que les composés de formule générale



conviennent en tant qu'agents de modification des charges, selon l'invention, d'une manière souhaitée, en présence du constituant a). Dans la formule ci-dessus, R est tel que défini pour le constituant a), n représente un nombre positif et peut présenter la valeur 1, 2, ou 3, et X représente un atome d'hydrogène, un groupe OH, un groupe OR, un atome d'halogène, un atome de soufre, un groupe OOCR, un atome d'azote ou un groupe NY, R étant tel que défini pour a) et Y représentant un radical hydrocarboné monovalent ou un atome d'hydrogène. Des exemples de tels composés sont l'hexaméthyl-disilazane, le triméthylsilane, le triméthylchlorosilane, le triméthyléthoxysilane, les triorganosilylmercaptans, les acylates de triorganosilyle ou les triorganosilylamines.

On préfère particulièrement selon l'invention les composés dans lesquels le radical R représente un radical méthyle et X représente le groupe NY dans lequel Y représente de préférence un atome d'hydrogène.

Selon l'invention, l'agent de modification est ajouté en quantité d'environ 1 à 50, de préférence d'environ 3 à 20 parties en poids au mélange consistant en a) et b), et c).

Selon l'invention, il est nécessaire d'ajouter entre environ
5 0,1 et 10 parties en poids, de préférence entre environ 2 et 6 parties en poids d'eau au mélange du constituant a) et de l'agent de modification, avant d'ajouter la charge active fortement dispersée. La réaction entre l'agent de modification et la charge fortement dispersée est favorisée par la présence d'eau. De plus, l'eau favorise l'accélération de la
10 distribution uniforme de la charge en présence de l'agent de modification.

La charge active fortement dispersée est incorporée à la température ambiante ou à une température faiblement élevée. L'étape d'incorporation n'est pas d'importance critique, et l'on n'a pas à se préoccuper de précautions particulières. De manière appropriée, on ajoute
15 la charge active fortement dispersée au mélange du constituant a), de l'agent de modification et de l'eau, non pas en une fois, mais par portions, de manière que la quantité de charge active fortement dispersée ajoutée à un moment donné soit mouillée et incorporée rapidement. La distribution de la charge active fortement dispersée dans le mélange du constituant a),
20 de l'agent de modification et de l'eau peut être effectuée à l'aide d'un appareillage commercialisé, de préférence par des malaxeurs en Z ou des agitateurs planétaires.

La quantité de charge active fortement dispersée que l'on doit incorporée dépend de la consistance souhaitée du mélange, et, dans
25 le cas de mélanges dans lesquels le constituant a) présente des radicaux R ou R^I , convenant à une réaction de vulcanisation, à la température ambiante ou à une température élevée, à l'aide de substances appropriées de réticulation, dépend des propriétés mécaniques attendues des produits vulcanisés.

Après incorporation totale de la charge active fortement
30 dispersée, le mélange consistant en le composant a), l'agent de modification, l'eau et la charge est de préférence soumis à une brève contrainte mécanique (par exemple excès de pression, passage entre des cylindres, ou malaxage), de manière que le mélange reste dans l'appareillage de mélange fermé de manière étanche durant d'environ 10 mn à 2 heures. Après achèvement de
35 l'application des contraintes mécaniques, on élimine l'excès d'agent de modification et d'eau par application de vide ou par ouverture de l'unité de mélange à haute température et ventilation jusqu'à volatilisation

pratiquement totale de l'excès d'agent de modification et de l'eau.
De préférence, on élève la température et l'on applique simultanément le vide.

Le composant c) peut être ajouté au mélange résultant dans la quantité souhaitée pour influencer la consistance, et, dans le cas de mélanges pouvant être vulcanisés, les propriétés mécaniques des produits vulcanisés. Les mélanges selon l'invention peuvent être utilisés diversement, et l'on citera les exemples suivants : caoutchoucs aux silicones dans lesquels le radical R_1 représente un groupe OH, et qui peuvent être transformés à la température ambiante, au moyen d'une substance convenable de réticulation, en un matériau présentant l'élasticité du caoutchouc, caoutchoucs aux silicones dans lesquels quelques-uns des radicaux R_1 sont des radicaux à insaturation oléfinique, par exemple groupe vinyle, et pouvant être transformés, à la température ambiante ou à haute température, en présence de catalyseurs, et à l'aide de composés contenant des groupes Si-H, en un matériau présentant l'élasticité du caoutchouc, et caoutchoucs aux silicones contenant jusqu'à environ 5 moles% de groupes à insaturation oléfinique, et qui peuvent être transformés à l'aide de composés libérant des radicaux libres, par exemple peroxydes, ou de lumière ultraviolette, en un matériau présentant l'élasticité du caoutchouc. Des mélanges de polyorganosiloxanes dans lesquels R_1 représente un groupe aliphatique saturé, et de charges actives fortement dispersées sont utilisés comme bases de mélanges d'agents de réticulation stables au stockage, tels que ceux utilisés pour réticuler des caoutchoucs de silicones à deux composants subissant une vulcanisation à la température ambiante, des mélanges de ce type étant également utilisés en tant que graisses aux silicones pour l'isolation électrique, ou en tant qu'agents antimousse pour les liquides. Les mélanges selon l'invention conviennent comme substances empêchant les charges de se déposer.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée. Toutes les parties sont des parties en poids. Toutes les viscosités sont déterminées à 25°C et les surfaces spécifiques sont déterminées selon la technique BET (ASTM Special Technical Bulletin n° 51, 1941, page 95).

Exemple 1

900 g de polydiméthylsiloxane terminé par des groupes terminaux triméthylsiloxylés et présentant une viscosité de 10 000 cPo à 25°C sont tout d'abord introduits, avec 50 g d'hexaméthylidisilazane et 40 g d'eau, dans un malaxeur Z, on mélange ces constituants et l'on malaxe ensuite lentement avec ce mélange 100 g d'une silice obtenue par une technique pyrogénique et de surface BET 200 g/m², jusqu'à obtention d'un mélange homogène. Le mélange est ensuite chauffé à 130°C et malaxé durant 1 heure 30 mn dans le malaxeur Z fermé, l'excès d'hexaméthylidisilazane et d'eau étant ensuite éliminé sous vide durant 1 heure, le mélange étant ensuite refroidi à la température ambiante. On obtient un mélange homogène s'écoulant librement, de viscosité 36 000 cPo à 25°C. Après un stockage de 8 semaines, la consistance du mélange n'a pas varié, et la viscosité est de 41 500 cPo à 25°C.

15 Exemple 2

On reprend le mode opératoire de l'exemple 1, sauf en ce que l'on introduit 200 g d'une silice fortement dispersée obtenue par une technique pyrogénique, et de surface BET 200 g/m², cette silice étant ajoutée à 800 g d'un polydiméthylsiloxane terminé par des groupes terminaux triméthylsiloxylés, de viscosité 10 000 cPo, l'hexaméthylidisilazane et l'eau étant utilisés dans les mêmes quantités que dans l'exemple 1. On obtient un mélange homogène à écoulement lent, de viscosité 87 000 cPo à 25°C. Après un stockage de 8 semaines, la consistance du mélange n'a pas varié et la viscosité est de 99 000 cPo à 25°C.

25 Exemple 3 (comparatif)

On reprend l'exemple 1 sans ajouter d'hexaméthylidisilazane ni d'eau. On obtient un mélange qui n'est pas capable de s'écouler et qui a tendance à former des grumeaux, et qui s'épaissit considérablement lors d'un stockage de 8 semaines. Une détermination de viscosité n'est plus possible en raison de la consistance du mélange.

Exemple 4

520 g d'un polydiméthylsiloxane terminé par des groupes OH, de viscosité 18 000 cPo, 50 g d'hexaméthylidisilazane, 40 g d'eau et 225 g de silice obtenue par une technique pyrogénique, et de surface BET 200 m²/g

sont mélangés comme dans l'exemple 1. Le mélange résultant est à écoulement libre, et présente une viscosité de 530 000 cPo à 25°C. Lors d'un stockage de 8 semaines, le mélange conserve son aptitude à l'écoulement et sa viscosité au bout de 8 semaines est de 720 000 cPo.

5 Exemple 5

250 g d'un polydiméthylsiloxane terminé par des groupes triméthylsiloxyl, de viscosité 20 cPo sont ajoutés au mélange selon l'exemple 4, après la préparation de ce dernier mélange, et l'on malaxe uniformément. On obtient un mélange qui s'écoule facilement, de viscosité 116 000 cPo à 25°C. Lors d'un stockage de 8 semaines, le mélange reste à écoulement libre, et sa viscosité est de 163 000 cPo.

Exemple 6

20 g d'un polydiméthylsiloxane terminé par des groupes OH, de viscosité 40 cPo à 25°C, sont ajoutés au mélange de l'exemple 5. Le mélange résultant est à écoulement libre et présente une viscosité de 92 000 cPo. Lors d'un stockage de 8 semaines, le mélange conserve son aptitude à l'écoulement et sa viscosité est de 103 000 cPo.

20 Exemple 7

Comme dans l'exemple 1, 700 g d'un polydiméthylsiloxane, terminé par des groupes OH, de viscosité 5 000 cPo à 25°C, sont mélangés avec 50 g d'hexaméthylidisilazane et 40 g d'eau, et l'on incorpore ensuite 30 g d'une silice obtenue par une technique pyrogénique, de surface BET de $130 \text{ m}^2/\text{g}$. On obtient un mélange à écoulement libre de viscosité 158 000 cPo. Après 8 semaines, le mélange a conservé son aptitude à l'écoulement et sa viscosité est de 197 000 cPo.

Exemple 8

30 Comme dans l'exemple 1, 50 g d'hexaméthylidisilazane et 40 g d'eau sont ajoutés à 850 g d'un polydiméthylsiloxane terminé par des groupes vinyle, de viscosité 10 000 cPo, et 150 g d'une silice obtenue par une technique pyrogénique, et de surface BET $200 \text{ m}^2/\text{g}$ sont ensuite ajoutés.

On obtient un mélange présentant des caractéristiques d'écoulement difficile, de viscosité 320 000 cPo qui, lors d'un stockage de 8 semaines, conserve son aptitude à l'écoulement, et présente une viscosité de 410 000 cPo.

Exemple 9

Comme dans l'exemple 1, 700 g d'un polydiméthylsiloxane terminé par des groupes vinyle, de viscosité 10 000 cPo, sont mélangés à 200 g d'une silice obtenue par une technique pyrogénique, de surface BET de 200 m²/g, et l'on ajoute encore à ce mélange 100 g d'un polydiméthylsiloxane terminé par des groupes triméthylsiloxyl, de viscosité 10 cPo. On obtient un mélange à écoulement libre, stable au stockage, de viscosité 152 000 cPo.

10 Exemple 10

50 g d'hexaméthylidisilazane, 40 g d'eau et 150 g d'une silice obtenue par une technique pyrogénique, de surface BET 200 m²/g sont ajoutés à 850 g d'un polydiméthylsiloxane terminé par des groupes vinyle, de viscosité 5×10^6 cPo, et l'on traite le mélange comme dans l'exemple 1. On obtient une composition molle pouvant être malaxée, plastique, ne présentant pas d'épaississement notable après 8 semaines de stockage.

Exemple 11

20 On reprend l'exemple 1 en utilisant au lieu de la silice un oxyde d'aluminium obtenu par une technique pyrogénique, de surface BET 100 m²/g. Le mélange résultant présente la même consistance et la même stabilité au stockage que dans l'exemple 1, et sa viscosité est de 25 000 cPo.

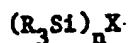
25 Exemple 12

On reprend l'exemple 1, en utilisant, au lieu de la silice, un dioxyde de titane obtenu par une technique pyrogénique et présentant une surface BET de 50 m²/g. Le mélange résultant présente la même consistance et la même stabilité au stockage que dans l'exemple 1, et sa viscosité est de 21 700 cPo.

30 Bien entendu, diverses modifications peuvent être apportées par l'homme de l'art aux dispositifs et procédés décrits sans sortir du cadre de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'incorporation d'une charge active fortement dispersée présentant une surface spécifique BET d'au moins 50 m²/g dans
5 une composition de polyorganosiloxane, caractérisé en ce qu'il comprend le traitement de la charge durant l'étape d'incorporation, en présence d'eau, par un agent de modification de formule générale :



10 dans laquelle R représente un radical substitué ou non, saturé ou à insaturation aliphatique, hydrocarboné, présentant jusqu'à 10 atomes de carbone; X représente un atome d'halogène, d'azote ou de soufre, ou représente un radical -OH, -OR, -OOCR, ou >NY (Y représentant un atome d'hydrogène ou le radical R); et n représente le nombre entier 1,
15 2 ou 3.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la charge est la silice.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la charge est choisie parmi le dioxyde de titane, l'oxyde d'aluminium,
20 l'oxyde de zinc et l'oxyde de fer.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'agent de modification est l'hexaméthylidisilazane.

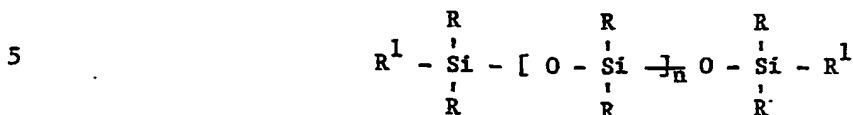
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'agent de modification est choisi parmi le
25 triméthylsilane, le triméthylchlorosilane, le triméthyléthoxysilane, les triorganosilylmercaptans, les acylates de triorganosilyle, et les triorganosilylamines.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'agent de modification est mélangé au polyorganosiloxane avant incorporation de la charge.
30

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il comprend le mélange du polyorganosiloxane, de l'eau et de l'agent de modification, puis l'incorporation de la charge dans le mélange ainsi formé.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le mélange final, après incorporation de la charge, est soumis à une contrainte mécanique.
35

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le polyorganosiloxane répond à la formule générale



dans laquelle R représente des radicaux identiques ou différents, monovalents, substitués ou non substitués, hydrocarbonés; R¹ représente des radicaux identiques ou différents, représentant le radical R ou le groupe -OH; et n est un nombre entier positif.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que la composition de polyorganosiloxane contient une ou plusieurs charges supplémentaires.

11. Composition de polyorganosiloxane contenant une charge active fortement dispersée, caractérisée en ce qu'elle est obtenue par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce qu'elle comprend les composants suivants, en poids :

- a) 20 à 1000 parties de polyorganosiloxane;
- b) 5 à 500 parties de charge active fortement dispersée;
- c) 0 à 500 parties de charge(s) supplémentaire(s), plastifiant(s), solvant(s), agent(s) ignifuge(s), ou pigment(s).

13. Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce qu'elle comprend, en poids :

- a) 50 à 200 parties de polyorganosiloxane;
- b) 10 à 100 parties de charge active fortement dispersée;
- c) 5 à 100 parties de charge(s) supplémentaire(s), plastifiant(s), solvant(s), agent(s) ignifuge(s) ou pigment(s).